

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086853

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl. H01M 4/38  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 09-246471

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 11.09.1997

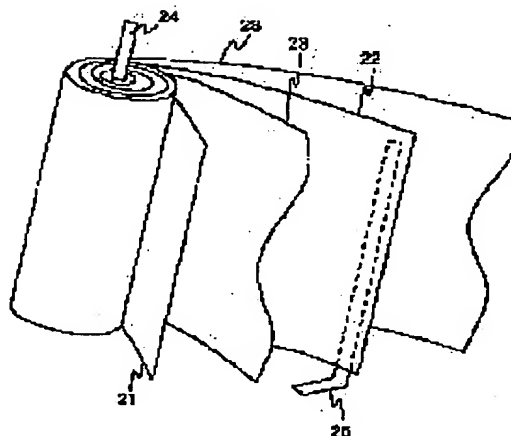
(72)Inventor : KANEDA JUNYA  
TAKEUCHI SEIJI  
MURANAKA TADASHI  
SHINOHARA HIDEKI  
RI AKIRA  
INAGAKI MASATOSHI  
AONO YASUHISA  
KODAMA HIDEYO

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery, which has high capacity and low irreversible capacity and can perform high-speed charging/discharging and has a long charging discharging cycle service life.

**SOLUTION:** This lithium secondary battery is composed of a negative electrode 22, composed mainly of a negative electrode active material to store/ release a lithium ion at charging/discharging time, a positive electrode 21 and a lithium ion conductive nonaqueous electrolyte or a polymer electrolyte, and the negative electrode active material is composed of particles which contain a phase of an inter-metallic compound containing 3B, 4B, 5B group elements of a periodic table and contains one or more phases of a phase, except for the inter-metallic compound composed of elements which are contained in the inter-metallic compound.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-86853

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/38  
4/02  
10/40

H 0 1 M 4/38  
4/02  
10/40

Z  
D  
Z  
B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-246471

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月11日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 金田 潤也

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 武内 澄士

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

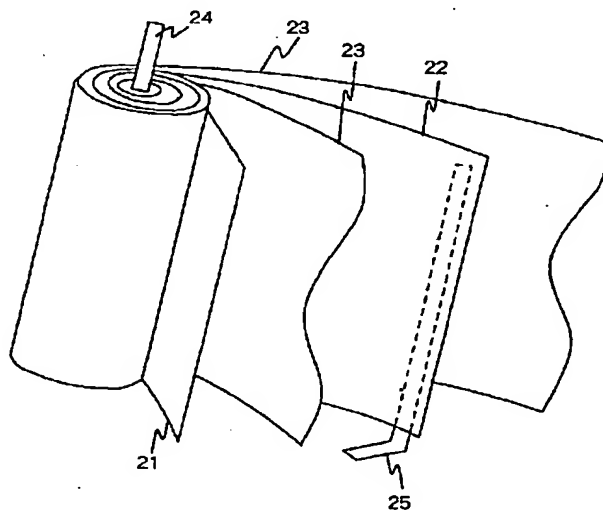
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量、低不可逆容量で、高速充放電が可能な、充放電サイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を主体とする負極と、正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質から成り、前記負極活物質が周期率表の3B、4B、5B族元素を含む金属間化合物の相を含み、かつ前記金属間化合物に含まれる元素で構成される前記金属間化合物以外の相を1相以上含む粒子で構成されているリチウム二次電池。

図 5



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を主体とする負極と、正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質から成るリチウム二次電池において、前記負極活物質が周期率表の3B、4B、5B族元素を含む金属間化合物の相を含み、かつ材料組織上2相以上を含む粒子で構成され、さらには前記相が全てLiを吸蔵することができることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を主体とする負極と、正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質から成るリチウム二次電池において、前記負極活物質が周期率表の3B、4B、5B族元素を含む金属間化合物の相を含み、かつ前記金属間化合物に含まれる元素で構成される前記金属間化合物以外の相を1相以上含む粒子で構成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を主体とする負極と、正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質から成るリチウム二次電池において、前記負極活物質がAl、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biのうち少なくとも1種類以上を含む金属間化合物の相を含み、かつ前記金属間化合物に含まれる元素で構成される前記金属間化合物以外の相を1相以上含む粒子で構成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を主体とする負極と、正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質から成るリチウム二次電池において、前記負極活物質がAl、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biのうち少なくとも1種類以上を含む金属間化合物の相を含み、かつ前記金属間化合物に含まれる元素で構成される前記金属間化合物以外の相を1相以上含む粒子で構成され、前記粒子の断面組織の上で隣接する複数の金属間化合物相の界面長さが $5 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項5】充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を主体とする負極と、正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質から成るリチウム二次電池において、前記負極活物質がAl、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biのうち少なくとも1種類以上を含む金属間化合物の相を含み、かつ前記金属間化合物に含まれる元素で構成されて、状態図上で前記金属間化合物と隣り合う金属間化合物あるいは金属の相を1相以上含む粒子で構成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項6】充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を主体とする負極と、正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質から

成るリチウム二次電池において、前記負極活物質がAl、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biのうち少なくとも1種類以上を含む金属間化合物の相を含み、かつ前記金属間化合物に含まれる元素で構成されて、状態図上で前記金属間化合物と隣り合う金属間化合物あるいは金属の相を1相以上含む粒子で構成され、前記粒子の断面組織の上で隣接する複数の相の界面長さが $5 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液二次電池に係わり、特に、高電圧、高エネルギー密度、高充放電容量、長サイクル寿命の充放電特性を有し、かつ安全性の高いリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子機器の分野では、機器を携帯使用する要望の高まりと共に、機器の小型軽量化が進んでいる。このため、高エネルギー密度を有す電池、特に二次電池の開発が要求されている。この要求を満たす二次電池の候補としてリチウム二次電池がある。リチウム二次電池は、ニッケルカドニウム電池、鉛蓄電池、ニッケル水素電池に比べ、高電圧、高エネルギー密度を有し、しかも軽量である。

【0003】しかし、負極活物質としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池では、充電時に負極表面にリチウムがデンドライト析出し、正極との内部短絡や電解液に対し負活性化するために、電池の寿命や安全性の面で問題である。また、リチウム金属を使用することの危険性を回避するために、Li-PbやLi-Al等のリチウム合金を負極活物質に用いたリチウム二次電池が開発されている。しかし、このリチウム二次電池においても、デンドライト析出や微粉化の問題があり、十分な電池寿命を得られていない。

【0004】現在では、負極活物質に黒鉛を用いたリチウム二次電池が開発され、実用化に至っている。これは、リチウムイオンを黒鉛のC面間に挿入、離脱させる反応により、リチウムイオンを吸蔵、放出しており、化学的に活性な金属リチウムに比べれば安定であり、また、リチウムのデンドライト析出もない。このため、サイクル寿命も長くなり、安全性も向上した。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】黒鉛を負極活物質に用いた場合は、最大 $370 \text{ mAh/g}$ の放電容量である。黒鉛の重量密度が $2.2 \text{ g/cm}^3$ であるために体積容量密度はリチウム金属に比べ小さく、また黒鉛負極活物質を負極集電体に塗布した負極シートではさらに体積容量密度が小さくなる。この問題を解決するために、重量密度の大きな金属系無機材料を負極活物質に用いたリチウム二次電池が開発されている。例えば、特開平5-159780

号公報では、鉄硅化物、特に $\text{FeSi}$ 、 $\text{FeSi}_2$ を負極活物質に用いることにより高い電圧、大きい充放電容量、長いサイクル寿命を達成出来るとされている。

【0006】また、特開平8-153517号公報ではニッケル硅化物を、特開平8-153537号公報では銅窒化物、亜鉛窒化物を、特開平8-153538 公報号ではマンガン硅化物を負極活物質として用いることにより、充放電容量が大きく、エネルギー密度が高く、サイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供できるとされている。上記負極活物質の充放電の容量は最大でも $560\text{mAh}/\text{cm}^3$ であり、黒鉛系負極に比べ数10%の容量増加である。

【0007】一方、初期の充電容量と放電容量の差である不可逆容量は黒鉛材料に比べ大きく、リチウム二次電池を構成する上で問題となる。また、充放電の速度が遅いときはある程度の容量とサイクル寿命を示すが、充放電速度が速くなると容量およびサイクル寿命が著しく劣化する。これは、電池実用上好ましくなく、改善する必要がある。これらの特性は、上記金属系負極活物質が充放電の際に膨張収縮するために、結晶構造を安定に保つことが出来ずに崩壊することにより生じていると考えられる。

【0008】そこで、本発明は、充放電の繰り返しによる負極活物質の崩壊を抑制し、高容量、低不可逆容量、高速充放電、長寿命のリチウム二次電池用負極活物質を提供すると共に、この負極活物質を用いることにより、充放電容量が大きく、エネルギー密度が高く、高速充放電が可能で、しかもサイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】発明者らは、金属系負極材料の充放電特性の劣化原因が、充放電の際に発生する構造変化すなわち負極材料の崩壊、および $\text{Li}$ 拡散の阻害にあると考え、これらの問題を解決すべく、種々の負極材料を作製し、その充放電試験を実施した。その結果、優れた特性を有すリチウム二次電池用負極材料およびリチウム二次電池を発明するに至った。

【0010】発明者らによる種々の金属間化合物の充放電試験の結果、3B、4B、5B族元素を構成元素の一つとする金属間化合物が、リチウム二次電池用負極材料として充放電可能な材料であった。その材料として、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ge}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Pb}$ 、 $\text{AlSb}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{NiSi}_2$ 等が挙げられる。これらの材料のうち $\text{Mg}_2\text{Si}$ について充放電試験を実施した。 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 粉末は、分級により $32\mu\text{m}$ 以下のものを選択した。この粉末をX線回折により解析した結果、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 単相の粉末であることが明かとなった。この粉末を用いた負極は、初期充電容量が $650\text{mAh}/\text{g}$ を超える非常に大きな値を示したが、不可逆容量も40%以上と非常に大きく、リチウム二次電池用負極材料として用いるには好ましくない。 $\text{Mg}_2\text{S}$

$\text{i}$ と $\text{Si}$ とが共に存在する $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Si}$ 混相粒子<sup>o</sup>を作製し、充放電試験を実施した。その結果、充放電容量が増加し、不可逆容量が減少した。また、充放電サイクル寿命も長くなった。このことから、リチウム二次電池用負極活物質が材料組織上2相以上を含み、かつ前記の相が全て $\text{Li}$ を吸蔵することができる粒子であれば、より高容量、低不可逆容量、長寿命のリチウム二次電池を提供することができる。

【0011】これは、負極活物質が複数の相から構成されていることで、充放電に伴う互いの構造変化を緩和し合い、粒子の崩壊を抑制しているものと考えられる。また、不可逆容量が低下することと容量が増加することは、複数の相が存在することによりそれらの界面が $\text{Li}$ 拡散のバイパスとしての役割を担い、 $\text{Li}$ の拡散を助長することに起因していると考えられる。

【0012】3B、4B、5B族元素を含む金属間化合物を負極活物質とするリチウム二次電池は高容量が期待される。上記の試験結果より、リチウム二次電池用負極活物質は、2相以上を含む粒子で構成されることで長寿命化できる。しかし、前記金属間化合物を構成する以外の元素を含む混相粒子では、電気化学的反応により充放電試験の際に電解液中に元素が溶解する恐れがあるので、混相粒子は前記金属間化合物に含まれる元素で構成されていることが好ましい。したがって、負極活物質が周期表の3B、4B、5B族元素を含む金属間化合物の相を含み、かつ前記金属間化合物に含まれる元素で構成される前記金属間化合物以外の相を1相以上含む粒子で構成されていることにより、優れた充放電特性を有すリチウム二次電池を提供することができる。

【0013】3B、4B、5B族元素を含む金属間化合物のうち、特に $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ のうち少なくとも1種類以上を含む金属間化合物は高充放電容量を期待できる。そこで、負極活物質が $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ のうち少なくとも1種類以上を含む金属間化合物の相を含み、かつ前記金属間化合物に含まれる元素で構成される前記金属間化合物以外の相を1相以上含む粒子で構成されているリチウム二次電池は、優れた充放電特性を示す。

【0014】高充電容量、低不可逆容量、長寿命のリチウム二次電池を得るための負極活物質は、材料組織上2相以上より成る粒子で構成されていなければならない、特に、相の界面が存在することが重要であることは既に言及した。そこで、種々の負極活物質粉末の断面を観察し、単位面積当りの界面長さの平均値を求めた。界面長さが長い程充放電特性が良好である。このことから、優れた充放電特性を有すリチウム二次電池を得るためには、界面長さが長いほうが好ましく、特に $5 \times 10^6\text{m}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましい。また、試験結果より、単位面積当りの界面長さが長い程、充放電速度が異

なる場合でも安定した充放電特性を得ることが出来、高速充放電に有利であることが明かとなった。

【0015】このことから、負極活物質は、Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Biのうち少なくとも1種類以上を含む金属間化合物の相を含み、かつ前記金属間化合物に含まれる元素で構成される前記金属間化合物以外の相を1相以上含む粒子で構成され、前記粒子の断面組織の上で隣接する複数の金属間化合物相の界面長さが $5 \times 10^6 \text{ m/m}^2$ 以上であることが必要である。

【0016】金属粉末の作製方法はいくつかあるが、相界面長さを長くする、すなわち組織を微細化するためには、急冷処理工程が含まれる作製方法が好ましい。この方法として、例えばガスアトマイズ法がある。この方法で作製した粉末は、2元素の場合、状態図上で隣接する金属間化合物あるいは金属の相が2ないし4相観察される。本発明の負極活物質は、Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Biのうち少なくとも1種類以上を含む金属間化合物の相を含み、かつ前記金属間化合物に含まれる元素で構成されて、状態図上で前記金属間化合物と隣り合う金属間化合物あるいは金属の相を1相以上含む粒子で構成されている。

【0017】本発明における負極活物質は、その材料組織の上では、Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Biのうち少なくとも1種類以上を含む金属間化合物の相を含み、かつ前記金属間化合物に含まれる元素で構成されて、状態図上で前記金属間化合物と隣り合う金属間化合物あるいは金属の相を1相以上含む粒子で構成され、前記粒子の断面組織の上で隣接する複数の相の界面長さが $5 \times 10^6 \text{ m/m}^2$ 以上であることが最も好ましい。

【0018】本発明の負極活物質は、その粒径が $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。特に、リチウム二次電池用負極シートを作製するときの塗布性や、充放電特性から $40 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0019】本発明の負極活物質を用いて負極シートを作製するとき、粒子自体の導電性が良いので導電材を用いる必要はないが、充放電に伴う導電性低下を補うために導電材を混合して負極を形成することもできる。このときの導電材は、炭素粉末でも金属粉末を用いても導電性が良好で電解液との反応性が弱いものであれば特に問題はない。

【0020】また、負極を作製するときには結着剤を用いる。結着剤としては、例えばEPDM, PVEF, ポリテトラフルオロエチレン等電解液と反応しないものであれば特に限定されない。結着剤の配合量は、上記負極活物質と導電材の合計重量に対して、 $1 \sim 30 \text{ wt. \%}$ 、特に $4 \sim 15 \%$ が好ましい。前記合剤を用いた負極形状としては、シート状、フィルム状の金属箔上に塗布、あるいは発泡金属に充填などして電池形状に対応した負極と

することが可能である。

【0021】このようにして得られた負極は、通常用いられる正極、セパレータおよび電解液と組合せることにより最適なリチウム二次電池とすることができる。正極に用いる活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_4$ 等のリチウムを含有した複合酸化物が用いることができ、これに導電材および粘結剤を混合したものをAl箔等の集電体に塗布して正極とする。セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレンやポリオレフィン系の多孔質膜が用いられている。また電解液としては、プロピレンカーボネイト(PC)、エチレンカーボネイト(EC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、ジメチルカーボネイト(DMC)、メチルエチルカーボネイト(MEC)等の2種類以上の混合溶媒が用いられる。また、電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ 等があり、上記溶媒に溶解したものが用いられる。

【0022】リチウム二次電池用負極材料に、本発明の複数相の混相粒子より成る粉末を負極活物質として用いることにより、高充放電容量、低不可逆容量、長寿命で、かつ高速充電が可能なリチウム二次電池を提供することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】

(実施例1) 粒状のMgおよびSiを混合、溶解してMg-Si合金を作製した。ここでは、Mgを16.5g, Siを9.2gを混合し、溶解した。溶解は、浮遊型高周波溶解装置を用い、 $1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ 以上の真空度にした後、高純度アルゴンガスを導入し、1.5気圧で実施した。この時の溶解時間は5minとした。得られたMg-Siインゴットを粉砕し、ふるいにより分級し、粒径が $32 \mu\text{m}$ 以下の粒子を選別した。これをX線回折法により構造解析を行った結果、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 結晶に対応する回折ピークが得られ、上記粉末は $\text{Mg}_2\text{Si}$ 粉末であることが明らかとなった。

【0024】上記粉末は、黒鉛、非晶質炭素およびPVDFのN-メチルピロリドン溶液と混練し、Cu箔に塗布した。合剤中の各成分の重量比は、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 粉末: TJSP: AB: PVDF = 80: 8: 4: 8である。また、Cu箔の厚さは $20 \mu\text{m}$ である。塗布後、 $80^\circ\text{C}$ で数時間乾燥させ、 $0.5 \text{ ton/cm}^2$ の圧力でプレスした後、さらに $120^\circ\text{C}$ で3時間、真空乾燥した。

【0025】このような操作により負極シートを作製した。この負極シートを、対極および参照極をLi金属として単極評価を実施した。このとき、電解液は $\text{LiPF}_6$ を $1 \text{ mol/l}$ 含むEC: DMC = 1: 2の溶液を用いた。また、充放電電流は $0.2 \text{ mA/cm}^2$ となるように調整し、参照極に対する負極の電位が $0.01 \sim 1 \text{ V}$ の範囲で充放電試験を行った。粉砕から充放電試験までの工程は、すべてアルゴン雰囲気中に制御されたグローブボッ

クス内で実施した。

【0026】また、Mgを14.6g、Siを11.4gを混合し、上記と同様の方法で溶解、粉碎し、粉末を作製した。X線回折より、この粉末は $Mg_2Si$ とSiから構成されていることが明らかとなった。この粉末も上記と同様の工程で、負極シートを作製し、充放電試験に供した。

【0027】充放電試験結果を図1に示す。 $Mg_2Si$ 粉末は初期充電容量が650mAh/gを超える非常に大きい充電容量を示したが、初期放電容量は400mAh/g程度であり、不可逆容量は約40%と大きかった。これに対し、 $Mg_2Si-Si$ 混相粉末は、初期充電容量はほぼ同じ値であったが、初期放電容量が550mAh/gを超え、その不可逆容量は約15%であった。Si相も充放電に寄与していると考えられることから、上記の $Mg_2Si$ 粉末と平均粒径5 $\mu m$ のSi粉末を、その重量比が $Mg_2Si:Si=9:1$ と成るように混合した粉末を上記と同様の方法で負極シートを作製し、充放電試験を実施した。

【0028】その結果も図1に示している。Siを加えることにより初期充電容量は増加しているが、初期放電容量は減少しており、 $Mg_2Si$ 単独の粉末に比べ充放電特性が劣化している。このことより、 $Mg_2Si$ とSiとの混相を有す粉末が最も充放電特性が良好である。図1には、負極活物質としてTJSPのみを用いて負極シートを作製したときの充放電特性も示してある。 $Mg_2Si-Si$ 混相負極は、TJSP負極と比較してサイクル特性は僅かに劣るが、放電容量が非常に大きかった。

【0029】一方、Mgを18.4g、Siを8.9gを混合し、溶解した。このインゴットも粉碎してX線回折法により構造解析した。その結果、 $Mg_2Si$ とMgに対応する回折ピークが観察された。この粉末を樹脂に埋め、アルゴン雰囲気中に制御したグローブボックス内で研磨した後、走査型電子顕微鏡(SEM)でその断面を観察し、MgとSiの元素分布を分析した。その結果、多少Mg単相の粒子が観察されたが、大部分は $Mg_2Si$ あるいは $Mg_2Si-Mg$ 混相粉末であった。この $Mg_2Si-Mg$ 混相粉末を用いて上記と同様の方法で負極シートを作製し、充放電試験を実施した。この結果も図1に示している。 $Mg_2Si-Mg$ 混相負極は、 $Mg_2Si-Si$ 混相負極に比べ容量は低下するものの、充放電サイクル特性は良好で、サイクル劣化は非常に小さい。

【0030】(実施例2)次に、Niを58.7g、Siを29.2gを実施例1で用いた浮遊型高周波溶解装置を用いてNi-Si合金を作製した。得られたNi-Siインゴットを粉碎し、ふるいにより分級し、粒径が32 $\mu m$ 以下の粒子を選別した。これをX線回折法により構造解析を行った結果、 $NiSi_2$ およびSiに対応

する回折ピークが得られた。また、NiSiに対応する回折ピークも微弱に検出された。この粉末の断面組織をSEMで観察し、元素分布を分析した結果、上記粉末はSiと $NiSi_2$ がそれぞれ単相の粒子が多少含まれていて、主には $NiSi_2-Si$ 混相粒子であることが明らかとなった。SEM観察ではNiSi相は観察されなかった。この粉末を $NiSi_2-Si$ 混相と呼ぶ。

【0031】上記と同じ配合組成で溶製したNi-Si合金インゴットから、アルゴン雰囲気中のガスアトマイズ法により粉末を作製した。この粉末も粒径32 $\mu m$ の粒子を選別し、X線回折法およびSEM観察により組織を同定した。その結果、ほとんどが $NiSi_2$ 単相の粉末で、わずかにSi単相および $NiSi_2-Si$ 混相粉末が含まれていた。この粉末を $NiSi_2$ と呼ぶ。

【0032】Niを57.5g、Siを42.5gを上記と同じ方法で溶解し、Ni-Siインゴットを作製した。これを粉碎、分級した粉末は、X線回折およびSEM観察の結果、 $NiSi_2$ とNiSiの混相粉末であることが明らかとなった。また、このインゴットから上記のガスアトマイズ法により作製した粉末は、 $NiSi_2$ とNiSiの混相粉末であるが、上記の粉末に比べそれぞれの結晶粒径が小さく、微細組織の混相となっていた。ここでは、前者の $NiSi_2-NiSi$ 混相粉末を $NiSi_2-NiSi$ 混相1、後者の微細組織の $NiSi_2-NiSi$ 混相粉末を $NiSi_2-NiSi$ 混相2と呼ぶことにする。

【0033】上記の $NiSi_2-Si$ 混相、 $NiSi_2$ 、 $NiSi_2-NiSi$ 混相1、 $NiSi_2-NiSi$ 混相2および $NiSi_2$ とSi粉末を混合しただけの $NiSi_2-Si$ 混合粉を用い、実施例1と同一の配合比、条件で負極シートを作製し、充放電試験を実施した。その結果を図2に示す。これより、 $NiSi_2-Si$ 混合粉は初期容量が非常に大きいサイクル劣化が著しく、負極材料として用いることは不適である。これ以外の4つの材料は、これに比べるとサイクル特性は良好であった。この中でも $NiSi_2-NiSi$ 混相2は、容量、サイクル特性ともに良い特性を示した。

【0034】このことから、リチウム二次電池用負極材料は、粒子内部が混相になっている粉末が良好な特性を示し、さらにはそれぞれの相が微細であるほうが充放電特性上好ましいことは明らかである。 $NiSi_2-NiSi$ 混相1も良好な充放電特性を示した。この材料の断面組織写真から、任意に引いた直線と相界面とが交差する点数を測定し、単位面積当たりの界面長さを求めた。その結果、平均の界面長さは、 $6.7 \times 10^6 m/m^2$ であった。このことから、界面長さが少なくとも $5 \times 10^6 m/m^2$ 以上であれば、充放電特性が良好である。

【0035】(実施例3)実施例1の溶解装置を用いて、重量比がMg:Ge=16:84、Mg:Sn=50:50、Mg:Pb=37:63となるように配合し

た材料をそれぞれ溶解し、 $Mg-Ge$ 、 $Mg-Sn$ 、 $Mg-Pb$ の合金インゴットを作製した。これらを粉碎、分級して得た粉末は、X線回折、SEM観察の結果、それぞれ $Mg_2Ge-Ge$ 混相、 $Mg_2Sn-Mg$ 混相、 $Mg_2Pb-Mg$ 混相であることがわかった。これらには多少の単相粒子も含まれていたが、そのほとんどは上記の混相粒子であった。これらの材料を用いて、実施例1と同様な方法で作製した負極シートを同様な条件で充放電試験した。その結果を、TJSP負極の場合と比較して図3に示す。いずれの混相材料ともTJSPに比べ容量が大きく、サイクル特性は同程度であった。

【0036】(実施例4) 実施例2で作製した $NiSi_2$ 、 $NiSi_2-NiSi$ 混相1、 $NiSi_2-NiSi$ 混相2を、充放電電流を $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ とし、その他の試験条件は実施例2と同一にして、充放電試験を実施した。その結果を、図4に示す。 $NiSi_2-NiSi$ 混相2は充放電速度に依存せずほぼ同じ充放電特性を示したが、 $NiSi_2$ と $NiSi_2-NiSi$ 混相1は充放電速度が速くなると、サイクル劣化が観察された。微細な混相組織を有する負極材料は、充放電速度が異なる場合でも安定した充放電特性を示した。

【0037】(実施例5) 厚さ $20\mu\text{m}$ のAl箔に $LiCoO_2$ 活物質と人造黒鉛とPVDFを重量比で87:9:4とした合剤を片面 $90\mu\text{m}$ となるように両面に塗布し、乾燥、圧延した正極21と、厚さ $20\mu\text{m}$ のCu箔に実施例2で作製した $NiSi_2-NiSi$ 混相2の粉末と人造黒鉛とPVDFを重量比で86:8:6とした合剤を片面 $50\mu\text{m}$ となるように両面塗布し、乾燥、圧延した負極22、および厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔質のセパレータ23を、図5に示すように捲回して外寸法 $18\phi \times 65\text{mm}$ の電池缶に収納し、電解液として $1M LiPF_6-EC/DMC$ を用いて、その特性を評価した。

【0038】試験条件は、充放電速度 $0.5C$ 、充電終止電圧 $4.2V$ 、放電終止電圧 $2.5V$ とした。その結果、 $400Wh/l$ のエネルギー密度が得られ、100サイクルまで安定した性能を示した。

【0039】

【発明の効果】本発明は、3B、4B、5B族元素を構

成元素の一つとする金属間化合物相と、この金属間化合物に含まれる元素で構成される上記金属間化合物以外の相を1相以上含む多相粉末を、リチウム二次電池用負極活物質として用いることにより、充放電に伴う互いの構造変化を緩和し合い、粒子の崩壊を抑制し、また、相界面が $Li$ 拡散のバイパスとしての役割を担い、 $Li$ の拡散を助長するために、充放電容量が大きく、不可逆容量が小さく、充放電サイクル寿命が長く、レート特性が良好なリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の $Mg_2Si$ 系負極材料とTJSPの充放電サイクル特性。

【図2】 $NiSi_2$ 系負極材料の充放電サイクル特性。

【図3】 $Mg$ 含有金属間化合物の充放電サイクル特性。

【図4】 $NiSi_2$ 系負極材料の高速充放電による充放電サイクル特性。

【図5】本発明の円筒型電池の構成図。

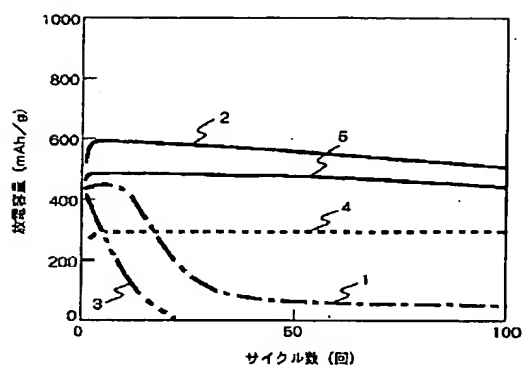
【符号の説明】

1… $Mg_2Si$ 粉末の充放電サイクル特性曲線、2… $Mg_2Si-Si$ 混相粉末の充放電サイクル特性曲線、3… $Mg_2Si-Si$ 混合粉末の充放電サイクル特性曲線、4…TJSPの充放電サイクル特性曲線、5… $Mg_2Si-Mg$ 混相粉末の充放電サイクル特性曲線、6… $NiSi_2-Si$ 混相粉末の充放電サイクル特性曲線、7… $NiSi_2$ 粉末の充放電サイクル特性曲線、8… $NiSi_2-NiSi$ 混相1粉末の充放電サイクル特性曲線、9… $NiSi_2-NiSi$ 混相2粉末の充放電サイクル特性曲線、10… $NiSi_2-Si$ 混合粉末の充放電サイクル特性曲線、11… $Mg_2Ge-Ge$ 混相粉末の充放電サイクル特性曲線、12… $Mg_2Sn-Mg$ 混相粉末の充放電サイクル特性曲線、13… $Mg_2Pb-Mg$ 混相粉末の充放電サイクル特性曲線、14… $NiSi_2$ 粉末の高速充放電サイクル特性曲線、15… $NiSi_2-NiSi$ 混相1粉末の高速充放電サイクル特性曲線、16… $NiSi_2-NiSi$ 混相2粉末の高速充放電サイクル特性曲線、21…正極、22…負極、23…セパレータ、24…正極端子、25…負極端子。



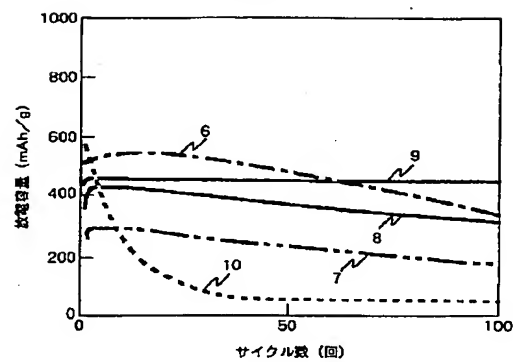
【図1】

図 1



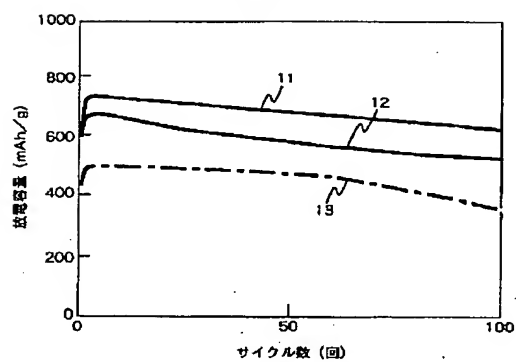
【図2】

図 2



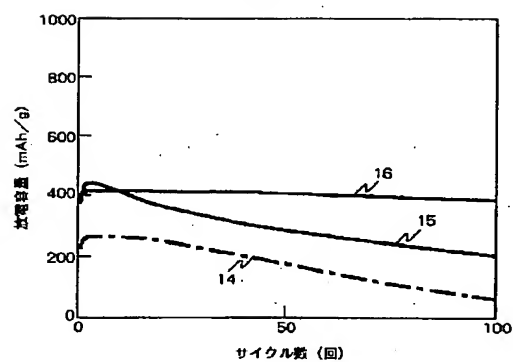
【図3】

図 3



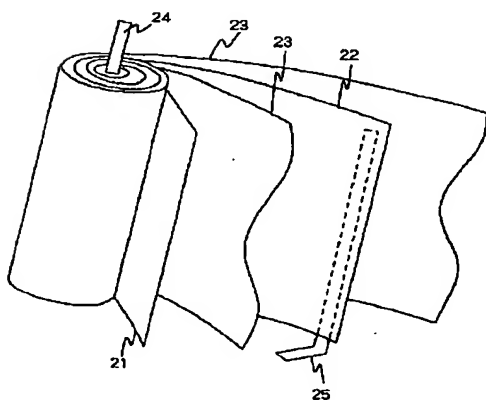
【図4】

図 4



【図5】

図 5



## フロントページの続き

(72) 発明者 篠原 英毅  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72) 発明者 李 燦  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 稲垣 正寿  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72) 発明者 青野 泰久  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72) 発明者 児玉 英世  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内